

**<記事>(4) 乾式プロセスによる希土類元素の相互分離(主題：希土類素材の新展開：資源応用からリサイクルまで)(第9回東北大学素材工学研究所研究懇談会)(素材工学研究会記事)**

著者	宇田 哲也, 平澤 政廣
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	154-155
発行年	2001-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34385">http://hdl.handle.net/10097/34385</a>

## (1) 希土類の科学と材料 - 新しい展開 -

大阪大学大学院工学研究科 足立 吟也

希土類の物理, 化学, 材料の基礎と最近の進歩を概観した. 研究の動向はここ 10 年で大きく変わってきた. すなわち, 中国のような原鉱産出国を除けば, 分離精製の研究報告数は大きく減少し, かわって有機金属化学, 生物化学に関するトピックスが増えている. 磁性体や発光材料なども新しい提案は続いているが, ひとやま過ぎた感がある. これに対し, 燃料電池関係では電極, セパレーターの双方で, 希土類材料が関心を集めている. ニッケル水素電池では, 希土類の実用が一段落し, 研究の主力はマグネシウムなどのより軽量な, 非希土類系に向かいつつある. 環境関連への希土類の応用, 例えば紫外線遮断材, 自動車排ガス浄化触媒, 非重金属系着色顔料等も最近の国際会議などで活発に議論されている.

## (2) 希土類鉱物と希土類資源

工業技術院地質調査所 金沢 康夫

約 200 種の希土類鉱物が知られている. 希土類鉱物として重要な鉱物類は, 炭酸塩鉱物, リン酸塩鉱物, チタン酸塩等の酸化鉱物等である. 希土類は, 単純なイオン結晶の構造をとるより  $\text{CO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{TiO}_6$  といったより大きな陰イオングループとの結合を好む. これは, 希土類元素が +3 の大きな電荷と約 1 Å という大きなイオン半径を持つことに起因している. 希土類鉱物の分類と結晶化学的特徴を紹介した. 資源としての希土類は「レア」ではなく, 世界的には十分な埋蔵鉱量がある. しかし, その資源分布は偏在しており, 生産は数カ国程度の国に限られている. 希土類鉱床の分布と分類, 地質的特徴及び世界最大の希土類鉱床である中国バヤンオボ鉱床ほか 2, 3 の鉱床を紹介した.

## (3) 希土類金属の製錬

(株)三徳 金子 明仁

希土類元素の製錬は, 湿式法と乾式法(非水)があり, 前者は希土類元素の分離, 後者は金属の採取に利用されている. 湿式法には, 分別結晶法, 分別沈殿法, イオン交換法, 溶媒抽出法がある. 乾式法には, 熔融塩電解法, 金属熱還元法, 金属熱還元蒸留法がある. ランタノイドの元素は互いにその性質が似ているため元素の分離に苦勞を要し, 希土類金属は非常に活性で特に酸素や遷移金属との親和力が強かったため, 製錬法が確立するまで, 先人達の多くの労力が費やされた. 本講演では, 希土類金属の製錬に至った歴史から, 各々の時代での弊社での製錬の状況とニーズを紹介し, 金属採取法(乾式製錬法)について述べた. 最後に希土類金属の風化現象という, 製錬と相反する現象を取り上げ, 近年話題になっているリサイクル技術について概説した.

## (4) 乾式プロセスによる希土類元素の相互分離

東北大学素材工学研究所 宇田 哲也, 平澤 政廣

現在, 希土類元素は, 複数の希土類元素を含む原料から, 溶媒抽出法, イオン交換法などの湿式法によって相互分離されているが, 水溶液中の希土類イオンの化学的性質が極めて類似しているため, 相互分離は容易ではなく, 特に周期表における隣接元素間の相互分離では, 数十段以上の分離操作を必要とし, このことが生産性の低い要因となっている. また, 湿式法では大量に発生する酸廃液などの処理コストも決して小さくない. これらの問題点は湿式の分離法では不可避であり, 従来法よりも, 革新的な分離プロセスの構築のためには, 湿式法以外の方法を採用する必要がある. 最近, 著者らは乾式法による新しい希土類元素の分離精製法を目指して『サブハライドを用いた乾式分離法』についての基礎的研究を行った. 本講演では, 著者らの研究を中心として, 希土類塩化物を用いた乾式分離

法に関する代表的な研究について紹介した。

#### (5) 固体材料を用いる希土類元素の相互分離と計測技術

東北工業技術研究所 横山 敏郎, 金里 雅敏, 鈴木 敏重

横河アナリティカルシステムズ 熊谷 浩樹, 井上 嘉則

固体材料を用いる希土類元素の相互分離では, 一般的に, 固定相には強酸性陽イオン交換樹脂を, 移動相には希土類元素と錯形成能のあるキレート試薬を使用するイオン交換樹脂法が用いられている。演者等は, この方法とは異なり, 固定相には高い選択性を有するキレート樹脂を, 移動相には硝酸のみを用いる希土類元素の相互分離・計測法を検討した。その結果, 樹脂母材と配位子との間に比較的長いスぺーサー構造を設ける, あるいは樹脂中に導入されるアミノポリカルボン酸系多座配位子の構造をすべて統一するといった合成法の改良を行うことにより, 希土類元素の相互分離に有効な固体材料を開発した。新たに開発した固体材料を充填したイオンクロマトカラム, および, 検出器としてポストカラム誘導体化法, あるいは ICP/MS を用いることにより, La から Lu までの全 14 元素を 20~70 分以内で, スペクトル干渉や同重体の影響を受けることなく, 定性・定量することが可能であることが確認された。

#### (6) 向流クロマトグラフィーによる希土類金属元素の相互分離

東北大学素材工学研究所 秋葉 健一, 津吉 玲

希土類元素は相伴って産出し, それらを相互に分離し, 高純度に精製することは重要である。溶媒抽出法において, 酸性有機リン化合物は特に優れた分離性能を持つが, 化学的性質が類似している希土類元素を相互分離するには多段の操作が必要となる。高速向流クロマトグラフィー(CCC)は, コイル状にしたチューブに有機相を固定相として保持させて多段の液-液分配を行うもので, 分取レベルの相互分離に優れた特性を有している。酸性有機リン化合物の一種である 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (EHPA) のトルエン溶液を固定相として用いることで, 隣接した希土類元素の相互分離が達成できる。希土類元素の種類や濃度の異なる試料について, CCC による分離を検討した結果, 移動相の pH などの分離条件を適切に設定することにより, それぞれ相互に分離できることが分かった。天然鉍石試料から希土類元素を単離精製した例を紹介した。

#### (7) レアアースなど複雑イオン種系のハロゲン化物浴による電解析出の機構とその制御

東北大学大学院工学研究科 山村 力

レア・アース金属の熔融塩電解製造法を電解浴および原料で分類すると, 酸化物を原料とするフッ化物浴電解, 塩化物を原料とする塩化物浴電解に大別できる。さらに, 金属を液体で得るか固体で得るか, カソードは液体か固体か, 固体カソードは消耗型か非消耗型か, などでも分けることができる。一部のレア・アース, 例えばネオジムを電解採取した時には電流効率が約 50%と低いことが知られている。その原因として不均化反応の影響があげられる。すなわち, 析出した Nd が不均化反応により浴中へ再溶解するというものである。電位掃引法などの電気化学非定常測定では3価から2価への還元, および3価から金属への還元が観察された。析出した金属は塩中の3価のイオンと反応し, 黒色の「金属霧」現象を示しながら溶解する。金属の溶解現象は不均化反応の平衡で予想される以上に進行し, 投入した金属塊はすべて損失し, 金属が浴中に分散するまで続く。電流効率の改善法としては合金化による析出ネオジム活量の低下, ネオジムイオンの化学修飾およびパルス電解法などの工夫が有効である。

#### (8) 希土類化合物の物性－最近の話題－